

(11)Publication number : 2001-243657

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 2000-050752

(71)Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD

(22)Date of filing : 28.02.2000

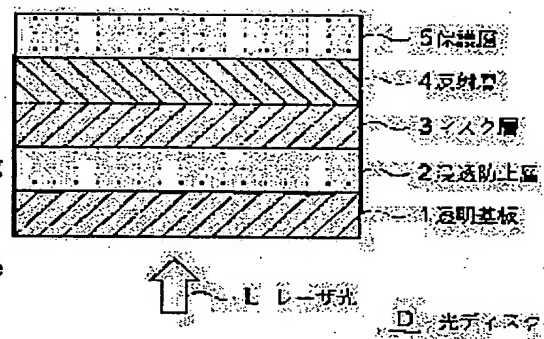
(72)Inventor : TSUJITA KOJI  
UENO ICHIRO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium which makes high-density recording and reproducing of information possible and which has sufficient stability for continuously repeated reproduction of still images.

SOLUTION: The optical recording medium has a mask layer 3 which changes the transmittance for light by the temperature change by irradiation of light on a transparent substrate 1 consisting of a light-transmitting resin on which minute pit lines, concentric guide grooves or spiral guide grooves are formed so that the effective spot diameter of the laser light is decreased by using the changes in the transmittance of the mask layer. In the medium, a permeation preventing layer 2 to prevent the material of the mask layer from permeating the transparent substrate is formed between the transparent substrate and the mask layer. Thus, high-density recording and reproducing of information is made possible and the medium has sufficient stability for continuously repeated reproducing of still images.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] On a transparent substrate of light transmittance state resin in which a guide rail of a minute pit sequence or concentric circle shape or a guide rail of spiral shape was formed, In an optical recording medium which has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, and was made to make an effective spot diameter of a laser beam small using change of light transmittance of this mask layer, An optical recording medium constituting so that a penetration protection layer in which material of said mask layer

prevents permeating said transparent substrate may be provided between said transparent substrate and said mask layer.

[Claim 2]The optical recording medium according to claim 1, wherein said penetration protection layer consists of transparent mineral matter.

[Claim 3]The optical recording medium according to claim 1 or 2, wherein said mask layer contains an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a recordable optical recording medium with high density, has a mask layer containing the material which consists of a thermochromic substance from which light transmittance changes with the intensity of irradiation light especially, and relates to the optical recording medium which can make the effective spot diameter of irradiation spot small, and can perform high-density record reproduction.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, large scale-ization of optical recording media, such as an optical disc, is considered, and various proposals are made. For example, packing a track pitch for large-scale-izing, shortening wavelength of the laser beam used for record reproduction, enlarging the numerical aperture of an object lens, etc. are studied. Using SHG (Second Harmonic Generator) using recent years and a nonlinear optical element as a laser beam of the short wavelength used for reading and writing of information to an optical disc is examined. For example, although taking out and using the 400-nm light which is the 2nd harmonics using an SHG element from an 800-nm laser beam etc. is studied, the actual condition is not having resulted in the level with which practical use can be presented from fields, such as conversion efficiency, a price, and stability. Although the semiconductor laser element which outputs the laser beam of the 400-500-nm bluish green which carried out short wavelength formation - purple-blue light is also studied briskly, The actual condition is not having resulted in the level with which practical use of the optical recording medium which needs high power especially from fields, such as an output and stability, at the time of record, and in which a postscript or rewriting is possible can be presented.

[0003]For the absorption which the transparent substrate made of resin itself has, or the increase in a double refraction factor, wavelength is more difficult for use of the ultraviolet laser of short wavelength than 400 nm, and high NA-ization is also approaching a limit. Then, research and development are variously made until now also about the record reproduction (what is called disk super resolution) of high-density light information which was not able to carry out record reproduction by making small the effectual diameter of irradiation spot when irradiating with an optical recording medium about the record reproduction art of the further high-density

information. The optical recording medium which realizes disk super resolution as the example using the mask layer which consists of a thermochromic substance is indicated by JP,7-182693,A, JP,7-311978,A, etc. Since only the center portion of the irradiation portions of the mask layer which consists of a thermochromic substance by irradiating a laser beam in this art becomes a light transmittance state selectively by a rise in heat, this phenomenon is used, The diameter of irradiation spot is effectually made small, and, thereby, high-density record reproduction which was not able to carry out record reproduction is made possible until now.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, if it is in the optical recording medium using this mask layer, at the time of the usual reproduction, a problem does not arise at all, but. However, if what is called still playback that repeats the same place (the same track), and is irradiated with and played by a laser beam is performed rotating an optical disc, There was a problem that the heat by laser beam exposure makes an effective spot diameter small by accumulating gradually and that what is called a masking effect decreased. The purpose of this invention is to provide the optical recording medium which the densification record reproduction of information not only becomes possible, but has sufficient stability about continuation repetition still playback.

[0005]

[Means for Solving the Problem]this invention person produces various optical discs which have a mask layer which consists of various kinds of thermochromic substances, As a result of examining wholeheartedly the still playback characteristic which repeats the same track and is reproduced, as a deterioration cause of the still playback characteristic, A problem of heat accumulation indicated to JP,7-272321,A etc., Namely, a result by which heat will be accumulated in a thermochromic substance by irradiating a laser beam which a disk made one revolution and has returned to the original place before fully cooling a once heated thermochromic substance, When a thermochromic substance which constitutes not only a problem of heat accumulation that a masking effect which area of a portion with high light transmittance spreads, and makes an effective spot diameter small will deteriorate but a mask layer has heating repeated, A mask layer was thinly lost by permeating the transparent substrate side made of resin, and being spread, and it found out that a masking effect became small.

[0006]Namely, in order for leuco coloring matter currently used for a mask layer as a coloring agent and a phenol system compound currently used as a color developer to color, a mutual molecule needs to be in the neighborhood dramatically, but. A coloring agent and a color developer by heating being repeated by exposure of a laser beam both, Stopping coloring, even if will permeate into a transparent substrate made of resin which is an organic matter, a spread part will scatter, it will be pulled away by distance of a grade on which a mutual molecule does not exert an interaction and temperature becomes low as a result understood. When polycarbonate resin was especially used as a transparent substrate made of resin, it turned out that osmosis in a polycarbonate board of a phenol system compound is remarkable. this invention person used to result in this invention by finding out the above points.

[0007]An invention specified to claim 1 on a transparent substrate of light transmittance state resin in which a guide rail of a minute pit sequence or concentric circle shape or a guide rail of spiral shape was formed, In an optical recording medium which has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, and was made to make an effective spot diameter of a laser beam small using change of light transmittance of this mask layer, It constitutes so that a penetration protection layer in which material of said mask layer prevents permeating said transparent substrate may be provided between said transparent substrate and said mask layer. Thus, it becomes possible to prevent that a material substance of a mask layer permeates into a transparent substrate, and is spread by making a transparent or translucent penetration protection layer intervene in wavelength of a laser beam irradiated between a mask layer and a transparent substrate. As a result, it becomes possible to fully stabilize densification record reproduction of information not only becoming possible but continuation repetition still playback, and to perform it.

[0008]Said penetration protection layer consists of transparent mineral matter so that it may

specify to claim 2. Said mask layer contains an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer so that it may specify to claim 3.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Below, one example of the optical recording medium concerning this invention is explained in full detail based on an accompanying drawing. The partial expanded sectional view and drawing 2 in which the optical recording medium which drawing 1 requires for this invention is shown are a partial expanded sectional view showing the optical recording medium of other examples of this invention. This example explains this invention taking the case of the case where it applies to the optical disc as an optical recording medium. In drawing 1, optical disc D as this optical recording medium, It has the transparent substrate 1 which consists of resin of a light transmittance state in which the pit and the groove were formed in the surface, and the protective layers 5, such as the penetration protection layer 2 by which it is characterized [ of this invention ], the mask layer 3 and the reflecting layer 4 which consists of metal membranes, and ultraviolet curing resin, are laminated further one by one, and it is constituted at the field side in which this pit and groove are formed. An arrow shows the direction with which laser beam L used for record reproduction is irradiated among the figure.

[0010] Optical disc D by this invention is applicable also in only for [ playback ] type, and record reproduction type any. As shown in drawing 2 in the case of the record reproduction type optical disc, the recording layer 6 is only added between the mask layer 3 and the reflecting layer 4. It is [ transparent substrate / 1 / which consists of resin of the above-mentioned light transmittance state ] usable in what is used for usual [ , such as polycarbonate resin, polymethacrylic-acid-ester resin, and an epoxy resin, ] as a substrate of an optical disc. On this transparent substrate 1, in the case of an only for [ playback ] type optical disc, the pit is formed, on the other hand when it is a record reproduction type optical disc in which record reproduction is possible, a groove is formed and the recording surface is formed. About the formation method of these pits and grooves, there is no restriction in particular and it is formed by the usual method.

[0011] On the transparent substrate 1 which comes from resin of the above-mentioned light transmittance state into a drawing, the transparent or translucent penetration protection layer 2 is formed to laser beam L irradiated as mentioned above. This penetration protection layer 2 prevents it from the thermochromic substance of the mask layer 3 which is this upper layer permeating the transparent substrate 1, and being spread. Since the thermochromic substance which is the construction material of the transparent substrate 1 and the material of the mask layer 3 which are used by this invention is an organic compound and familiarity is good generally, If the transparent substrate 1 and the mask layer 3 touch more than the state where temperature is high, especially the glass transition point ( $T_g$ ) of resin, the osmosis diffusion to the transparent substrate 1 of a thermochromic substance will take place easily. Therefore, as construction material of such a penetration protection layer 2, a thermochromic substance and a substance without compatibility are preferred, for example, the layer which consists of mineral matter, such as  $ZnS$ ,  $SiO_2$ , and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is preferred. Metal, such as the metal layer which adjusted transmissivity to others, for example, Au, aluminum, nickel, and Cu, and the alloy of those may be used as the penetration protection layer 2.

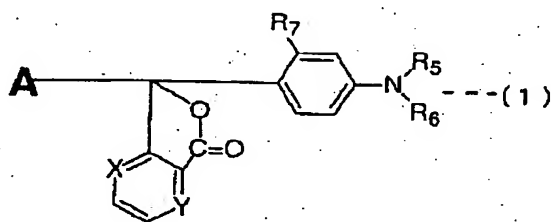
[0012] Next, the mask layer 3 consists of a thermochromic substance, and the wavelength of the laser beam used for optical recording reproduction is received. Since absorbance is size at a temperature lower than a threshold, transmissivity is low, and when an absorbance decreases at the temperature beyond a threshold, and transmissivity increases and also it is cooled by temperature lower than a threshold, an absorbance increases again and it has reversible character [ say / that transmissivity becomes low and returns to the original state ]. On the other hand, when the mask layer 3 has absorption to the wavelength of the laser used, the temperature of the mask layer 3 will rise by optical exposure. That is, since change of the light transmittance to the temperature of the thermochromic substance which constitutes the mask layer 3 has the characteristic as shown in drawing 3, only in the portion heated by the temperature beyond transmittance change point P1, light transmittance becomes high, as for the other portion, an absorbance is held, and light transmittance is still low. Here, temperature is [ abbreviated-] proportional to light intensity, and expresses the horizontal axis with it as light

intensity in drawing 3. Light intensity in the transmittance change point P1 is set to  $I_s$ . The effect, i.e., a masking effect, of reducing the light spot diameter irradiated substantially by this can be demonstrated.

[0013] When an optical disc is irradiated with the light spot of the laser beam which has normal distribution-like intensity distribution like drawing 4 by forming such a mask layer 3, The light which penetrated this mask layer 3 serves as the effective spot diameter L2 smaller than the diameter L1 of irradiation spot like the light spot which was made to correspond to the intensity distribution curve in drawing 4, and was indicated, and serves as light spot reduced substantially. Therefore, record and reproduction of high-density information can be enabled by using this masking effect. It depends for the effective spot diameter L2 at this time on the light intensity  $I_s$  of the transmittance change point P1. Although various things with the above-mentioned character can be used as a thermochromic substance of the mask layer 3, the mixed stock of an electron-donating coloring compound, and an electronic receptiveness developer and a polar compound, an electron-donating coloring compound, the mixture of a phenol system developer, etc. are raised, for example. As an electron-donating coloring compound, a fluoran system compound, a spiro pyran series compound, a phthalide system compound, a lactam system compound, etc. can be raised. It is preferred to contain at least one or more sorts of a phthalide compound especially expressed with following \*\* 1.

[0014]

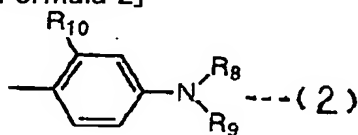
[Formula 1]



[0015] During the above-izing 1, A shows the substituent expressed by \*\* 2 of the following structural formula - the-izing 4;  $R_5$  and  $R_6$  may show the phenyl group which may have a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, a tetrahydrofurfuryl group, or a substituent independently respectively, and  $R_5$  and  $R_6$  may connect them, and they may form heterocycle with the nitrogen atom to combine.  $R_7$  shows a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, and an alkyl sulfhydryl group, and X and Y show CH or N. However, X and Y are not CH(s) simultaneously.

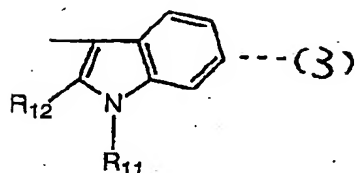
[0016]

[Formula 2]



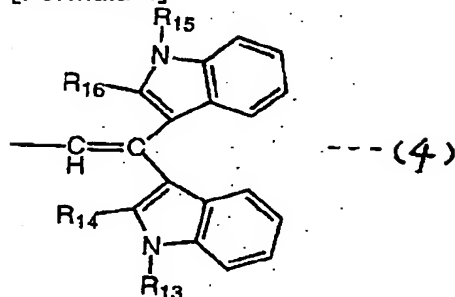
[0017]

[Formula 3]



[0018]

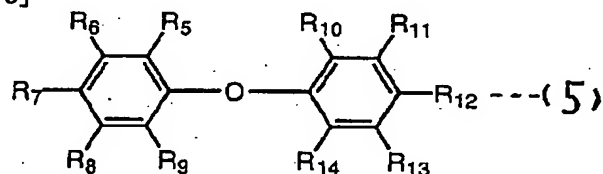
[Formula 4]



[0019] During the above-izing 2 - the-izing 4,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$  and  $R_{15}$  may show the phenyl group which may have a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, a tetrahydrofurfuryl group, or a substituent independently respectively, and  $R_8$  and  $R_9$  may connect them, and they may form heterocycle with the nitrogen atom to combine.  $R_{10}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{14}$ , and  $R_{16}$  show the phenyl group which may have a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkyl sulfhydryl group, or a substituent. The phenol system color developer containing at least one sort of a compound expressed with following \*\* 5 - the-izing 8 as an electronic receptiveness color developer is preferred.

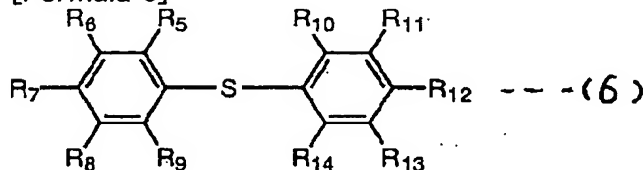
[0020]

[Formula 5]



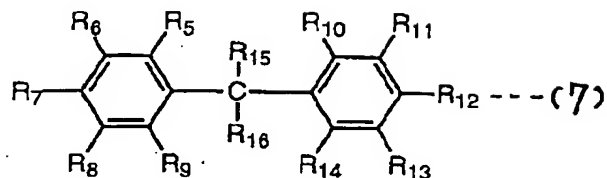
[0021]

[Formula 6]



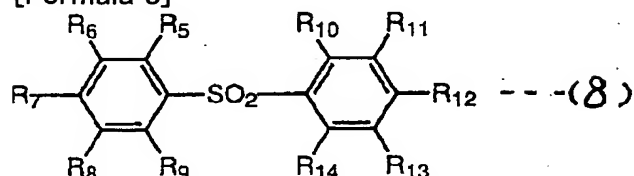
[0022]

[Formula 7]



[0023]

[Formula 8]



[0024] During the above-izing 5 - the-izing 8,  $R_5 - R_{14}$  show a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, or an alkoxy group. However, at least one of  $R_5 - R_{14}$  is a hydroxyl group.  $R_{15}$  and  $R_{16}$  show a hydrogen atom, an alkyl group, and a trifluoromethyl group. The reflecting layer 4 is the same as that of the metal reflecting layers generally used with an optical disc, and is formed with the thin film of metal, such as gold and aluminum, or an alloy. It may be made to form the protective layer 5 if needed for the purpose of protection of a medium on this reflecting layer 4. This protective layer 5 can be easily formed by providing ultraviolet curing resin with a spin coat method. As mentioned above, since the penetration protection layer 2 was formed between the transparent substrate 1 and the mask layer 3, Even when heat is accumulated like [ at the time of still playback ], the densification record reproduction of information not only becomes possible, but, Since the thermochromic substance which is the material of the mask layer 3 can be prevented from carrying out osmosis diffusion to the transparent substrate 1 side, therefore a masking effect does not decrease, continuation repetition still playback can be performed stably.

[0025] Next, since an optical disc was actually produced and the evaluation was performed, the evaluation result is explained.

On the transparent substrate 1 made of <example> polycarbonate resin, what formed  $\text{SiO}_2$ , and a thing which formed Au were respectively made from magnetron sputtering, and each was made into the penetration protection layer 2. They are leuco-coloring-matter GN2 (made by Yamamoto Chemicals, INC.), and the bisphenol system compound BHPE (1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane was directly formed with vacuum heating vacuum deposition.) as a mask layer on each penetration protection layer 2, respectively. Next, an aluminum (aluminum) film was formed as the reflecting layer 4, and an optical disc which forms an ultraviolet-curing-resin film as the protective layer 5, and serves as a sample of this invention was produced.

[0026] On the other hand, leuco-coloring-matter GN2 (made by Yamamoto Chemicals, INC.) and the bisphenol system compound BHPE (1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane) were directly formed with vacuum heating vacuum deposition as the mask layer 3 on the transparent substrate 1 made of polycarbonate resin as a comparative example. This produced a sample which does not have the penetration protection layer 2. Light transmittance at 635 nm of both samples produced as mentioned above was measured. Next, each sample was neglected in 100 \*\* oven for 1 hour, and light transmittance was measured in a similar manner after that. It is a thing to neglect this sample in 100 \*\* oven for 1 hour, in order to reproduce the same heat accumulation state as a time of performing still continuous reproduction. A result at that time is shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

	基板の材質	浸透防止層		マスク層		加熱前 透過率 (%)	加熱後 透過率 (%)
		膜の種類	膜厚 (nm)	ロイコ色素 膜厚 (nm)	顕色剤 膜厚 (nm)		
本発明1	ポリカー ボネート	SiO <sub>2</sub>	50	120	240	3.5	3.8
本発明2	ポリカー ボネート	Au	10	120	240	2.2	2.5
比較例	ポリカー ボネート	無し	—	120	240	3.6	82

[0028] In the case of this inventions 1 and 2 which have the penetration protection layer 2, so that clearly from Table 1, When after heating was a comparative example which does not have the penetration protection layer 2 to change of light transmittance being slight, osmosis diffusion of a coloring agent to a polycarbonate resin board and a color developer took place, and it became clear that light transmittance was rising greatly. Next, it experimented by having produced an optical disc only for playback of the above-mentioned example, and the still playback characteristic was evaluated. What carried out injection molding of the polycarbonate resin, and formed a signal pit (it is a storage capacity of 4.7 GB with a 12-cm disk) of DVD was used for a produced optical disc as the transparent substrate 1 as an example. SiO<sub>2</sub> which is the penetration protection layer 2 like composition described in this invention 1 was formed on this transparent substrate 1, and the mask layer 3 and the reflecting layer 4 were further formed on this penetration protection layer 2, and also ultraviolet-curing-resin XR98 (made by Sumitomo Chemical) was formed by a thickness of about 7 micrometers as the protective layer 5. And it produced like a comparative example which carried out point \*\* also of the optical disc of a comparative example. a player (a reproduction condition -- linear velocity CLV -- 3.5 m/s) which carries a semiconductor laser with a wavelength of 635 nm for each optical disc produced in this way Number of rotations of 1200 rpm and about 1.7 mW of reproduction power were equipped, and a ratio of playback amplitude of a shortest pit at the time of continuation delivery reproduction and still playback (6000 times) of the same track and playback amplitude of a longest pit was measured. The result is shown in Table 2.

[0029]

[Table 2]

	最短ピットと最長ピットの再生振幅比	
	1回目再生時	6000回再生時
本発明1	80%	75%
比較例	80%	35%

[0030] According to the experimental result shown in Table 2, that whose gain at the time of the 1st playback was 80% is maintaining about 75% of playback amplitude ratio also after 6000 still playbacks, and, as for the optical disc of this invention 1, the good result is obtained. However, a playback amplitude ratio was not able to decrease to about 35% after 6000 still playbacks to the gain at the time of the 1st playback being 80%, and the optical disc of the comparative example was not able to make spot size small using the mask layer 3.

[0031]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the optical recording medium of this invention, the operation effect outstanding as follows can be demonstrated. Since the



penetration protection layer was provided between the transparent substrate and the mask layer, the densification record reproduction of information not only becomes possible, but, Since the thermochromic substance which is the material of a mask layer can be prevented from carrying out osmosis diffusion to the transparent substrate side, therefore a masking effect does not decrease even when heat is accumulated like [ at the time of still playback. ], continuation repetition still playback can be performed stably.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a partial expanded sectional view showing the optical recording medium concerning this invention.

[Drawing 2] It is a partial expanded sectional view showing the optical recording medium of other examples of this invention.

[Drawing 3] It is a graph which shows the relation between the light intensity of a mask layer, and light transmittance.

[Drawing 4] It is a graph which shows the relation of distribution and the masking effect of light intensity.

[Description of Notations]

1 [ -- A reflecting layer, 5 / -- A protective layer, 6 / -- A recording layer, D / -- Optical disc (optical recording medium). ] -- A transparent substrate, 2 -- A penetration protection layer, 3 -- A mask layer, 4

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

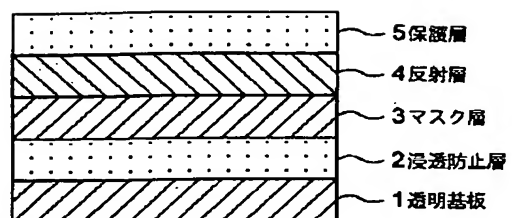
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

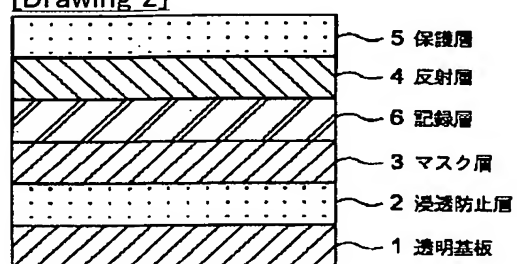
DRAWINGS

[Drawing 1]

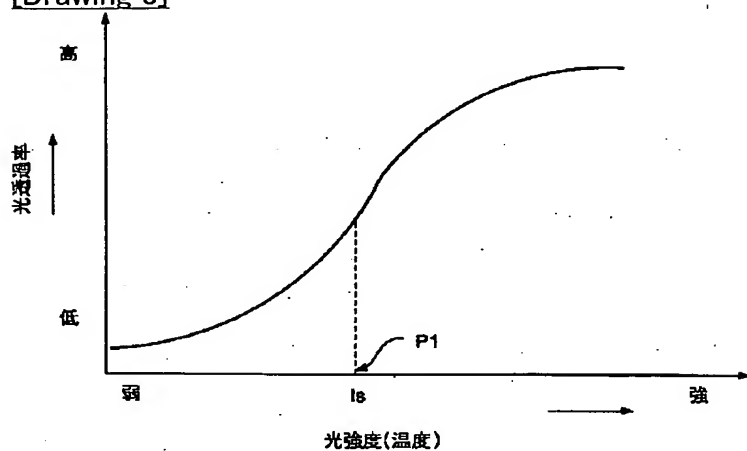


D 光ディスク (Optical disk)

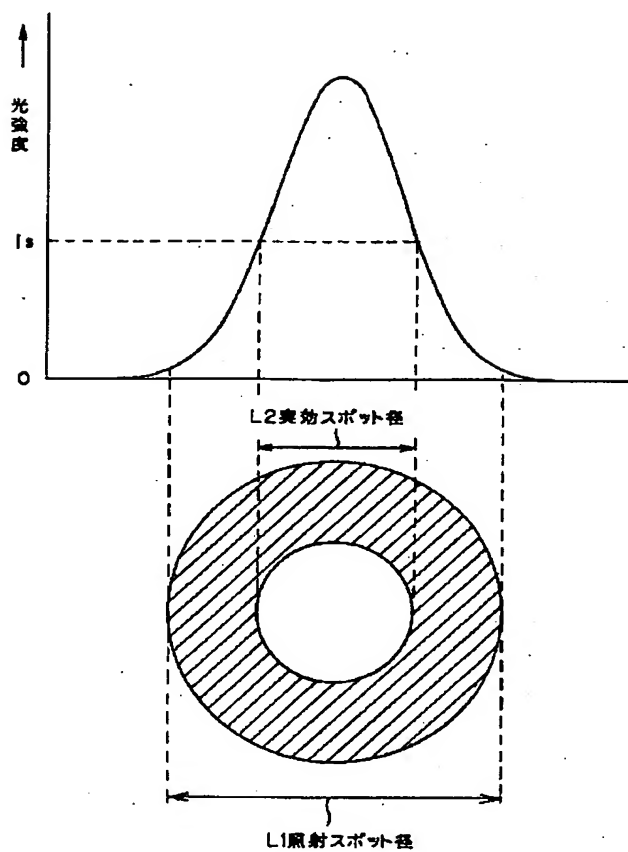
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243657

(P2001-243657A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 3 5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 3 H 5 D 0 2 9 5 3 8 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-50752(P2000-50752)

(22) 出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番  
地

(72) 発明者 辻田 公二

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番  
地 日本ビクター株式会社内

(72) 発明者 上野 一郎

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番  
地 日本ビクター株式会社内

(74) 代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

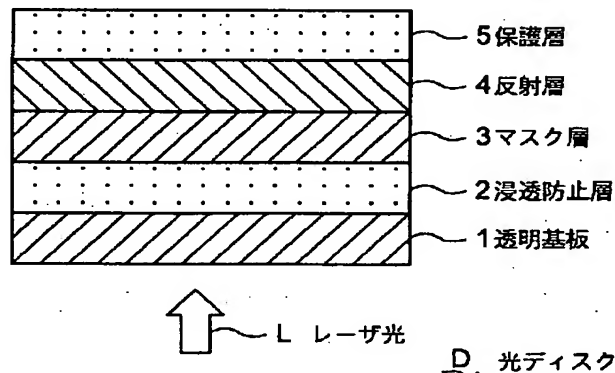
F ターム(参考) 5D029 MA39 NA07

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 情報の高密度化記録再生が可能となるばかりでなく、連続繰り返しスチル再生に関しても十分な安定性を有する光記録媒体を提供する。

【解決手段】 微小ビット列又は同心円状の案内溝又はスパイラル状の案内溝が形成された光透過性樹脂の透明基板1上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層3を有し、このマスク層の光透過率の変化を利用してレーザー光の実効スポット径を小さくするようにした光記録媒体において、前記透明基板と前記マスク層との間に、前記マスク層の材料が、前記透明基板に浸透することを防止する浸透防止層2を設けるようにする。これにより、情報の高密度化記録再生が可能となるばかりでなく、連続繰り返しスチル再生に関しても十分な安定性を有するようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微小ビット列又は同心円状の案内溝又はスパイラル状の案内溝が形成された光透過性樹脂の透明基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、このマスク層の光透過率の変化を利用してレーザ光の実効スポット径を小さくするようにした光記録媒体において、前記透明基板と前記マスク層との間に、前記マスク層の材料が、前記透明基板に浸透することを防止する浸透防止層を設けるように構成したことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記浸透防止層は、透明な無機物質よりなることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記マスク層は、電子供与性呈色化合物と電子受容性顕色剤とを含むことを特徴とする請求項1または2記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高密度に記録可能な光記録媒体に係り、特に、照射光の強度によって光透過率が変化するサーモクロミック物質からなる材料を含むマスク層を有し、照射スポットの実効スポット径を小さくして高密度な記録再生を行なうことができる光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光ディスク等の光記録媒体の大容量化が検討され、種々の提案がなされている。例えば大容量化のためにトラックピッチを詰めること、記録再生に使用するレーザ光の波長を短くすること、または対物レンズの開口数を大きくすることなどが研究されている。光ディスクに対して情報の読み書きに使用する短波長のレーザ光としては近年、非線形光学素子を用いたSHG(Second Harmonic Generator)を用いることが検討されている。例えば800nmのレーザ光からSHG素子を用いて第2高調波である400nmの光を取り出して使用することなどが研究されているが、変換効率、価格、安定性などの面から実用に供することのできるレベルに至っていないのが現状である。また、短波長化した400~500nmの青緑~青紫光のレーザ光を出力する半導体レーザ素子も盛んに研究されているが、出力や安定性などの面から特に、記録時に高出力を必要とする追記または書換可能な光記録媒体の実用に供することのできるレベルに至っていないのが現状である。

【0003】更に、樹脂製の透明基板自体の持つ吸収や複屈折率の増加のため、波長が400nmより短波長の紫外レーザの使用は難しく、高NA化も限界に近づきつつある。そこで、更なる高密度な情報の記録再生技術に関して、光記録媒体を照射する時の実効的な照射スポット径を小さくすることで、今までは記録再生することができなかった高密度な光情報の記録再生(いわゆるディス

ク超解像)についても種々研究開発がなされている。その一例として、サーモクロミック物質よりなるマスク層を使用してディスク超解像を実現する光記録媒体が、特開平7-182693号公報や特開平7-311978号公報等に開示されている。この技術においては、レーザ光が照射されることによって、サーモクロミック物質よりなるマスク層の照射部分の中央部分のみが温度上昇によって部分的に光透過性になるのでこの現象を利用して、実効的に照射スポット径を小さくし、これにより今までは記録再生することができなかった高密度の記録再生を可能としている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このマスク層を用いた光記録媒体にあっては、通常の再生時には何ら問題が生じないのであるが、しかしながら、光ディスクを回転しながら同じ場所(同一トラック)を繰り返しレーザ光で照射して再生する、いわゆるスチル再生を行なうと、レーザ光照射による熱が次第に蓄積するなどして実効スポット径を小さくするという、いわゆるマスク効果が減少するという問題点があった。本発明の目的は、情報の高密度化記録再生が可能となるばかりでなく、連続繰り返しスチル再生に関しても十分な安定性を有する光記録媒体を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、各種のサーモクロミック物質よりなるマスク層を有する光ディスクを種々作製し、同一トラックを繰り返し再生するスチル再生特性について鋭意検討した結果、スチル再生特性の劣化原因としては、特開平7-272321号公報などに記載されている熱蓄積の問題、すなわち一旦加熱されたサーモクロミック物質が十分に冷却される以前にディスクが一回転して元の場所に戻ってきたレーザ光が照射されることによってサーモクロミック物質に熱が蓄積されることになる結果、光透過率の高い部分の面積が広がって実効スポット径を小さくするマスク効果が劣化してしまう、という熱蓄積の問題だけでなく、マスク層を構成しているサーモクロミック物質が加熱を繰り返されることにより、樹脂製の透明基板側に浸透して拡散することでマスク層が薄く、または無くなり、マスク効果が小さくなってしまふことを見出した。

【0006】すなわち、マスク層に呈色剤として使用されているロイコ色素と、顕色剤として使用されているフェノール系化合物が着色するためには、お互いの分子が非常に近傍にある必要があるが、レーザ光の照射によって加熱が繰り返されることで呈色剤と顕色剤とが共に、有機物である樹脂製の透明基板中に浸透して拡散分散し、互いの分子が相互作用を及ぼさない程度の距離に引き離されてしまい、この結果、温度が低くなっても着色しなくなってしまうことがわかった。特に、樹脂製の透明基板としてポリカーボネート樹脂を使用した場合に

は、フェノール系化合物のポリカーボネート基板への浸透が著しいことが判った。本発明者は、以上のような点を見出すことにより、本発明に至ったものである。

【0007】請求項1に規定する発明は、微小ビット列又は同心円状の案内溝又はスパイラル状の案内溝が形成された光透過性樹脂の透明基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、このマスク層の光透過率の変化を利用してレーザー光の実効スポット径を小さくするようにした光記録媒体において、前記透明基板と前記マスク層との間に、前記マスク層の材料が、前記透明基板に浸透することを防止する浸透防止層を設けるように構成したものである。このように、マスク層と透明基板との間に、照射されるレーザー光の波長において透明な、または半透明な浸透防止層を介在させることにより、マスク層の材料物質が透明基板中に浸透して拡散することを阻止することが可能となる。この結果、情報の高密度化記録再生が可能となるばかりか、連続繰り返しスチル再生も十分に安定して行なうことが可能となる。

【0008】請求項2に規定するように、例えば前記浸透防止層は、透明な無機物質よりなる。また、請求項3に規定するように、例えば前記マスク層は、電子供与性呈色化合物と電子受容性顕色剤とを含む。

【0009】

〔発明の実施の形態〕以下に、本発明に係る光記録媒体の一実施例を添付図面に基ついて詳述する。図1は本発明に係る光記録媒体を示す部分拡大断面図、図2は本発明の他の実施例の光記録媒体を示す部分拡大断面図である。本実施例では、本発明を光記録媒体としての光ディスクに適用した場合を例にとって説明する。図1においてこの光記録媒体としての光ディスクDは、表面にビットやグループの形成された光透過性の樹脂よりなる透明基板1を有し、このビットやグループの形成されている面側に本発明の特徴とする浸透防止層2、さらにマスク層3、金属膜よりなる反射層4及び紫外線硬化樹脂等の保護層5を順次積層して構成されている。同図中、矢印は記録再生に用いられるレーザー光Lが照射される方向を示す。

【0010】本発明による光ディスクDは、再生専用型及び記録再生型のいずれにおいても適用可能である。記録再生型の光ディスクの場合は、図2に示したようにマスク層3と反射層4との間に記録層6が追加されるだけである。上記光透過性の樹脂よりなる透明基板1は、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、エポキシ樹脂など通常に光ディスクの基板として用いられるものが使用可能である。この透明基板1上には、再生専用型の光ディスクの場合はビットが形成されており、これに対して、記録再生が可能な記録再生型の光ディスクの場合はグループが形成されて記録面を形成している。これらのビットやグループの形成方法に関して

は、特に制限はなく、通常の方法で形成される。

【0011】図面中において、上記光透過性の樹脂よりなる透明基板1の上には、上述のように照射されるレーザー光Lに対して透明または半透明な浸透防止層2を設ける。この浸透防止層2は、この上層であるマスク層3のサーモクロミック物質が透明基板1に浸透して拡散するのを防止するものである。本発明で使用する透明基板1の材質及びマスク層3の材料であるサーモクロミック物質ともに有機化合物であって概してなじみが良いため、温度が高い状態、特に樹脂のガラス転移点(T<sub>g</sub>)以上において透明基板1とマスク層3とが接触していると、サーモクロミック物質の透明基板1への浸透拡散が起こり易くなる。従って、このような浸透防止層2の材質としてはサーモクロミック物質と親和性のない物質が好ましく、例えばZnS、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの無機物質からなる層が好ましい。また、他に透過率を調整した金属層、例えばAu、Al、Ni、Cuなどの金属およびその合金を浸透防止層2として用いてもかまわない。

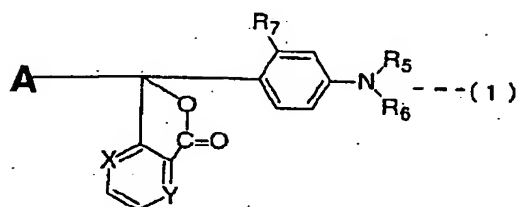
【0012】次に、マスク層3は、サーモクロミック物質よりなり、光記録再生に用いられるレーザー光の波長に対して、閾値より低い温度では吸収度が大であるから透過率は低く、閾値以上の温度で吸光度が減少して透過率が増加し、更に閾値より低い温度に冷却されると再び吸光度が増加して透過率は低くなって元の状態に戻るといふ、可逆的な性質を有する。一方、マスク層3に使用レーザーの波長に対して吸収があると、光照射によってマスク層3の温度が上昇することになる。すなわち、マスク層3を構成するサーモクロミック物質の温度に対する光透過率の変化は図3に示すような特性を持っているので、透過率変化点P1以上の温度に加熱された部分のみが光透過率が高くなり、それ以外の部分は吸光度が保持されて光透過率は低いままである。ここで、温度は、光強度に略比例するものであり、図3においては横軸を光強度として表している。また、透過率変化点P1における光強度をI<sub>s</sub>としている。このことによって、照射される光スポット径を実質的に縮小する効果、すなわちマスク効果を発揮することができる。

【0013】このようなマスク層3を設けることにより、図4のように正規分布状の強度分布をもつレーザー光の光スポットを光ディスクに照射したとき、このマスク層3を透過した光は図4中の強度分布曲線に対応させて記載した光スポットのように照射スポット径L<sub>1</sub>よりも小さな実効スポット径L<sub>2</sub>となり、実質的に縮小された光スポットとなる。従って、このマスク効果を用いることによって高密度情報の記録や再生を可能にすることができる。尚、この時の実効スポット径L<sub>2</sub>は、透過率変化点P1の光強度I<sub>s</sub>に依存する。マスク層3のサーモクロミック物質としては、上記の性質を有したものを種々用いることができるが、例えば電子供与性呈色化合物

と電子受容性顕色材、有極性化合物の混合系または電子供与性呈色化合物とフェノール系顕色材の混合物などがあげられる。電子供与性呈色化合物としては、フルオラン系化合物、スピロピラン系化合物、フタリド系化合物、ラクタム系化合物などをあげることができる。特に下記の化1で表わされるフタリド化合物の少なくとも1種以上を含有することが好適である。

【0014】

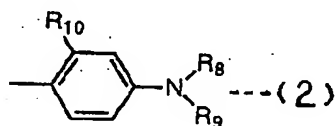
【化1】



【0015】尚、上記化1中において、Aは下記構造式の化2～化4で表わされる置換基を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、またR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は連結して、結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。R<sub>7</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基を示し、X、YはCH或いはNを示す。但し、X、Yが同時にCHであることはない。

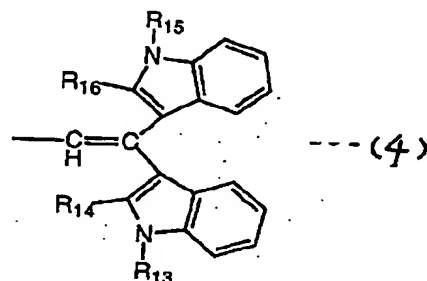
【0016】

【化2】



10 【0018】

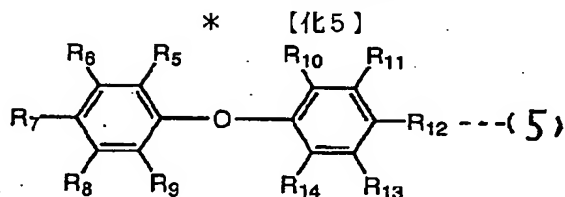
【化4】



30 【0019】尚、上記化2～化4中において、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、またR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は連結して、結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。R<sub>10</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基又は置換基を有してもよいフェニル基を示す。また、電子受容性顕色剤として下記の化5～化8で表わされる化合物の少なくとも1種を含有するフェノール系顕色剤が好ましい。

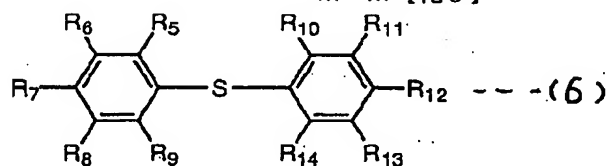
【0020】

【化5】



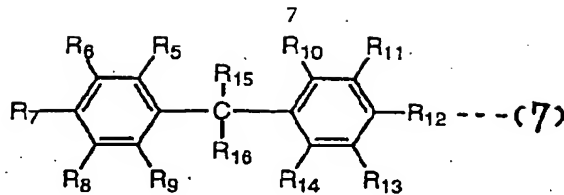
【0021】

※ ※ 【化6】

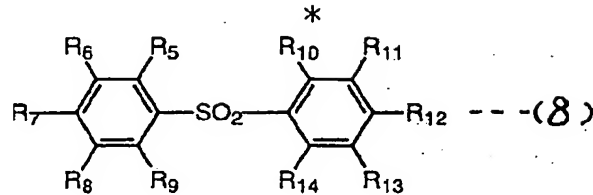


【0022】

【化7】



\*【0023】  
【化8】



【0024】上記化5～化8中において、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{14}$ は水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基を示す。但し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{14}$ の少なくとも1つは水酸基である。 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ は水素原子、アルキル基、トリフルオロメチル基を示す。また、反射層4は、一般に光ディスクで用いられる金属製の反射層と同様のものであり、金、アルミニウムなどの金属や合金の薄膜で形成される。この反射層4上には媒体の保護の目的で必要に応じて保護層5を設けるようにしてもよい。この保護層5は、紫外線硬化樹脂をスピンコート法によって設けることで簡単に形成することができる。以上のように、透明基板1とマスク層3との間に浸透防止層2を設けたので、情報の高密度化記録再生が可能となるばかりでなく、スチル再生時のように熱が蓄積されるような場合でも、マスク層3の材料であるサーモクロミック物質が透明基板1側へ浸透拡散することを防止でき、従って、マスク効果が減少することはないので、連続繰り返しスチル再生を安定的に行なうことができる。

【0025】次に、実際に光ディスクを作製してその評価を行なったので、その評価結果を説明する。

<実施例>ポリカーボネート樹脂製の透明基板1上に、マグネトロンスパッタで各々、 $\text{SiO}_2$ を成膜したものと、Auを成膜したものを作って、それぞれを浸透防止※

※層2とした。更に、各浸透防止層2上にそれぞれマスク層として、ロイコ色素GN2（山本化成（株）製）およびビスフェノール系化合物BHPE（1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタンを真空加熱蒸着法で直接形成した。次に、反射層4としてアルミニウム（A1）膜を成膜し、保護層5として紫外線硬化樹脂膜を形成して本発明のサンプルとなる光ディスクを作製した。

【0026】一方、比較例として、ポリカーボネート樹脂製の透明基板1上に、マスク層3としてロイコ色素GN2（山本化成（株）製）およびビスフェノール系化合物BHPE（1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン）を真空加熱蒸着法で直接形成した。これにより、浸透防止層2を有さないサンプルを作製した。上述のように作製した両サンプルの635nmにおける光透過率を測定した。次に、各サンプルを100℃のオープン中に一時間放置し、その後、同様に光透過率を測定した。このサンプルを100℃のオープン中に一時間放置することは、スチル連続再生を行なう時と同様な熱蓄積状態を再現するためものである。その時の結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	基板の材質	浸透防止層		マスク層		加熱前透過率 (%)	加熱後透過率 (%)
		膜の種類	膜厚 (nm)	ロイコ色素膜厚 (nm)	顕色剤膜厚 (nm)		
本発明1	ポリカーボネート	$\text{SiO}_2$	50	120	240	3.5	3.8
本発明2	ポリカーボネート	Au	10	120	240	2.2	2.5
比較例	ポリカーボネート	無し	—	120	240	3.6	82

【0028】表1から明らかなように、浸透防止層2を有する本発明1、2の場合は、加熱後も光透過率の変化はわずかであるのに対し、浸透防止層2がない比較例の

場合は、ポリカーボネート樹脂基板への呈色剤および顕色剤の浸透拡散が起り、光透過率が大きく上昇していることが判明した。次に、上記実施例の再生専用の光デ



ィスクを作製して実験を行ない、スチル再生特性の評価を行なった。実施例として作製した光ディスクは、透明基板 1 としてポリカーボネート樹脂を射出成形して DVD の信号ビット (12 cm の円盤で 4.7 GB 相当の記憶容量) を形成したものをを用いた。この透明基板 1 上に本発明 1 に記した構成と同様に浸透防止層 2 である SiO<sub>2</sub> を成膜し、更にこの浸透防止層 2 上にマスク層 3 及び反射層 4 を設け、更に保護層 5 として紫外線硬化樹脂 XR98 (住友化学製) を約 7 μm の厚さで形成した。そして、比較例の光ディスクも先述した比較例と同様に\*

作製した。このように作製した各光ディスクを、波長 635 nm の半導体レーザを搭載したブレーヤ (再生条件は線速度 CLV 3.5 m/s、回転数 1200 rpm、再生パワー約 1.7 mW) に装着し、連続送り再生時及び同一トラックのスチル再生 (6000 回) 時の最短ビットの再生振幅と最長ビットの再生振幅との比率を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0029】

【表 2】

	最短ビットと最長ビットの再生振幅比	
	1回目再生時	6000回再生時
本発明1	80%	75%
比較例	80%	35%

【0030】表 2 に示す実験結果によれば、本発明 1 の光ディスクは、1 回目再生時の振幅比が 80% であったものが、6000 回のスチル再生後にも 75% 程度の再生振幅比を保っており、良好な結果が得られている。しかしながら、比較例の光ディスクは、1 回目の再生時の振幅比が 80% であるのに対して、6000 回のスチル再生後に再生振幅比が 35% 程度にまで減少してしまい、マスク層 3 を用いてスポットサイズを小さくすることができなかった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光記録媒体によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。透明基板とマスク層との間に浸透防止層を設けたので、情報の高密度化記録再生が可能となるばかりでなく、スチル再生時のように熱が蓄積されるような場合でも、マスク層の材料であるサーモクロミック物質が※

※透明基板側へ浸透拡散することを防止でき、従って、マスク効果が減少することはないので、連続繰り返しスチル再生を安定的に行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る光記録媒体を示す部分拡大断面図である。

【図 2】本発明の他の実施例の光記録媒体を示す部分拡大断面図である。

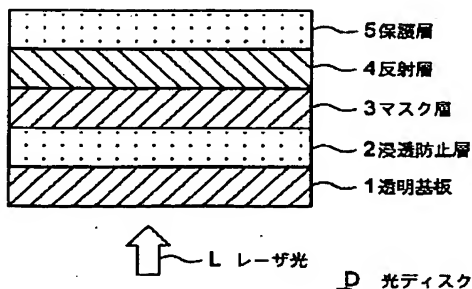
【図 3】マスク層の光強度と光透過率との関係を示すグラフである。

【図 4】光強度の分布とマスク効果との関係を示すグラフである。

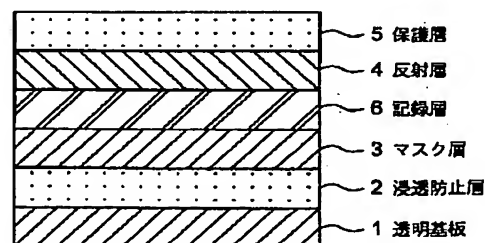
【符号の説明】

1…透明基板、2…浸透防止層、3…マスク層、4…反射層、5…保護層、6…記録層、D…光ディスク (光記録媒体)。

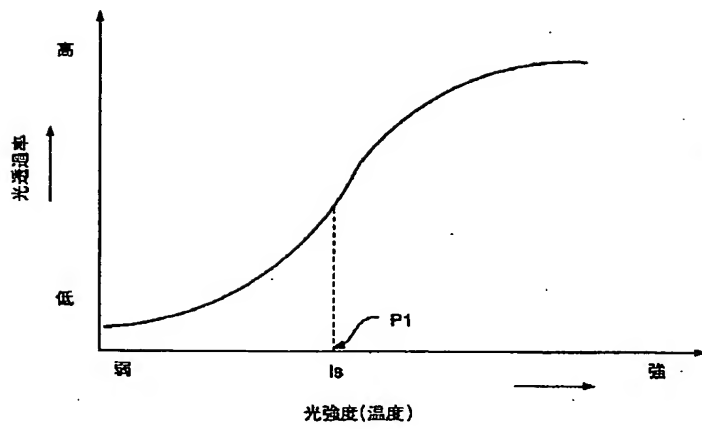
【図 1】



【図 2】



【図3】



【図4】

